

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-157566

(43)Date of publication of application : 06.09.1984

(51)Int.Cl.

G01N 33/20
G01N 1/22
// G01N 23/225

(21)Application number : 58-032246

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 28.02.1983

(72)Inventor : OTSUBO TAKASHI
GOTO SHUNSUKE

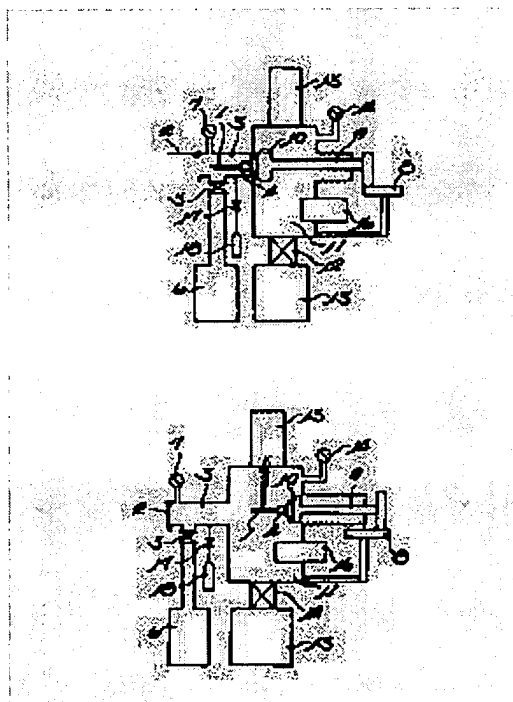
(54) METHOD AND DEVICE FOR ANALYZING NITROGEN IN METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To determine quantitatively and quickly N₂ contained in a sample by putting the sample in a sample introducing part having small inside volume, and reducing the pressure in said part to a reduced pressure of a specific value or below then moving the sample into a high vacuum part in which a high vacuum is preliminarily maintained, irradiating an electron beam to the sample to melt the sample locally and releasing N₂.

CONSTITUTION: A circular cylindrical metallic sample 1 is attached in a sample mounting part 4 of a flange 10 fixed to a shaft 9 moved by a driving part 8 and thereafter a sample inlet and outlet port 2 in a sample introducing part 3 is closed and the inside of said part is evacuated to ≤ 1 Torr by a vacuum pump 6. The sample

is then moved into a high vacuum part 11 the inside of which is preliminarily evacuated to a vacuum by a pump 13 to 5×10^{-6} Torr or below, at the same time, the valve 5 in the part 3 is closed and the inside is again evacuated to $\leq 5 \times 10^{-6}$ Torr, then a beam is irradiated under a specified condition from an electron beam source 15 to the sample 1. The N₂ released from the sample when the irradiated part is melted is measured by using a high speed gas analyzer 16. The sample 1 is measured at three different points and the average value thereof is compared as a measured value with a calibration curve obtd. preliminarily with the sample



of a known content of N2 to determine the N2 in the sample. The measurement of one sample in about two minutes is thus made possible.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP359157566A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59157566 A

TITLE: METHOD AND DEVICE FOR ANALYZING
NITROGEN IN METAL

PUBN-DATE: September 6, 1984

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
OTSUBO, TAKASHI
GOTO, SHUNSUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME
NIPPON STEEL CORP

COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP58032246

APPL-DATE: February 28, 1983

INT-CL (IPC): G01N033/20, G01N001/22 , G01N023/225

ABSTRACT:

PURPOSE: To determine quantitatively and quickly
N<SB>2</SB> contained in a
sample by putting the sample in a sample introducing part
having small inside
volume, and reducing the pressure in said part to a reduced
pressure of a
specific value or below then moving the sample into a high
vacuum part in which
a high vacuum is preliminarily maintained, irradiating an
electron beam to the
sample to melt the sample locally and releasing
N<SB>2</SB>.

CONSTITUTION: A circular cylindrical metallic sample 1
is attached in a

sample mounting part 4 of a flange 10 fixed to a shaft 9 moved by a driving part 8 and thereafter a sample inlet and outlet port 2 in a sample introducing part 3 is closed and the inside of said part is evacuated to ≤ 1 Torr by a vacuum pump 6. The sample is then moved into a high vacuum part 11 the inside of which is preliminarily evacuated to a vacuum by a pump 13 to 5×10^{-6} Torr or below, at the same time, the valve 5 in the part 3 is closed and the inside is again evacuated to $\leq 5 \times 10^{-6}$ Torr, then a beam is irradiated under a specified condition from an electron beam source 15 to the sample 1. The N_{2} released from the sample when the irradiated part is melted is measured by using a high speed gas analyzer 16. The sample 1 is measured at three different points and the average value thereof is compared as a measured value with a calibration curve obtd. preliminarily with the sample of a known content of N_{2} to determine the N_{2} in the sample. The measurement of one sample in about two minutes is thus made possible.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—157566

⑬ Int. Cl.³
G 01 N 33/20
1/22
// G 01 N 23/225

識別記号

庁内整理番号
6637—2G
6637—2G
2122—2G

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月6日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 金属中の窒素分析方法ならびに分析装置

⑯ 発明者 後藤俊助

川崎市中原区井田1618新日本製
鐵株式會社基礎研究所内

⑰ 特 願 昭58—32246

⑱ 出 願 昭58(1983)2月28日

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式會社

⑳ 発 明 者 大坪孝至

東京都千代田区大手町2丁目6
番3号

川崎市中原区井田1618新日本製
鐵株式會社基礎研究所内

㉑ 代 理 人 弁理士 谷山輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

金属中の窒素分析方法ならびに分析装置

2. 特許請求の範囲

1 高真空中において金属試料の一部を電子ビームによつて溶融し該溶融部より抽出される窒素ガスを定量し金属試料中の窒素含有料を分析するにあたり、試料を高真空部と隔離された試料導入部に入れたのち、高真空部排気ポンプと独立した真空ポンプにより1 Torr以下に真空排気したのち高真空部に試料を導入すると共に試料導入部を高真空部と導通せしめた状態で、さらに真空排気をおこない、真空度が 5×10^{-6} Torr 以下になつた時点で試料に電子ビーム照射をおこなうことを特徴とする金属中の窒素分析方法。

2 金属試料の一部に電子ビーム照射するための高真空部と、該高真空部を真空排気するための真空ポンプと、高真空部の内容積との比

が $1/30$ 以下でかつ $1/2$ 以下の内容積をもち高真空部ならびに大気と断絶自在につくられた試料導入部と、該導入部を排気するための真空ポンプと、高真空中で試料を試料導入部から高真空部へ移動する機構と、電子ビーム照射部と、高速ガス分析計とからなることを特徴とする金属中の窒素分析装置。

3 試料導入部と高真空部とを隔離する弁が試料移動機構と一体に形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の金属中の窒素分析装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属中の窒素分析方法および装置に関する。

金属中の窒素をはじめとするガス成分は金属材料の性質にさまざまな影響を及ぼすことはよく知られており、その存在量を知ることの重要性は言うまでもない。近年、真空脱ガス法などの精錬技術が進歩し金属中のガス成分量を積極的に制御することが行なわれており、たとえば、

ガス成分量を真空脱ガス法により目標値以下に低減させる技術や、逆に鹽素を添加して強度や耐食性を得る技術が開発されている。このような金属の製造においてガス成分量を目的とする値に精度よく制御するためには、精錬中の溶融金属のガス成分量を迅速(3分以内)に知ることがきわめて重要である。

従来金属中のガス分析方法としては、加熱源にインパルス炉や高周波炉を用いた不活性ガス中融解-ガスクロマトグラフ分離-熱伝導度法が広く用いられているが、この方法は定量自体に3~4分を要する上、定量のための試料の前処理に長時間を要する。すなわち、溶融金属から採取した試料などでは表面に酸化物皮膜が存在して定量誤差を生ずるので併除するかあるいは酸化物部分を切断するなどしてこれを除去する作業、塊状試料はそのままでは分析できないため切削あるいは細断して0.3~1g程度の少量の試料として採取する作業、さらに採取した試料を正確に秤量する作業など複雑な前処理が

(3)

料の一部を電子ビームによつて溶融し該溶融部より抽出される鹽素ガスを定量し金属試料中の鹽素含有率を分析するにあたり、試料を一たん少量(高真空部との容積比1/30以下)の試料導入部に入れたのち、高真空部と独立した排気ポンプ(排気能力200L/min以上)により該導入部中の大気を真空排気としたのち、試料を高真空部に導くとともに試料導入部と高真空部とを導通させたままそれぞれの真空ポンプによつて排気することによつて、試料装入から高真空下での電子ビーム照射に至るまでの真空排気時間を従来の数時間をいし数十分のオーダーから数十秒のオーダーまで短縮できると、溶融部の体積が電子ビームの電流と電圧と照射時間によつて再現性よく決定されることから一定形状の試料を用い、あらかじめ均質で鹽素量既知の試料を用いて作成した検量線を求めておくことによつて鹽素定量値を鹽素含有率に換算できるので、試料の切断、併磨、秤量等の操作が不要となることとあいまつて、高速ガス分析計

(5)

必要であり、迅速分析には不十分である。

他の従来法である鹽素の化学分析法でも不活性ガス中融解-ガスクロマトグラフ分離-熱伝導度法と同様の試料の前処理が必要であるのに加えて、試料の溶解や分析操作に長時間を要するため、不活性ガス中融解-ガスクロマトグラフ分離-熱伝導度法よりもさらに定量所要時間が長く工程管理に用いることはできない。

また本発明者らはさきに、高真空中において細く絞った電子ビームを金属に照射して該照射部のみを溶融部撹拌せしめて該溶融部に含まれるガスを中性原子および分子として抽出し、ガス分析計により分析する金属中の局所ガス分析方法を報告した(特開昭54-124795号)。而してこの方法は試料の細断や秤量を必要としない有用な方法であるが、真空排気にやや時間がかかり工程管理のための迅速分析にはあまり適当でない。

本発明者らは、このような現状に鑑み、種々検討を行なつた結果、高真空中において金属試

(4)

をこれに組合せることによつて3分以内で鹽素量を定量できることを見出した。さらに、試料導入部と高真空部とを隔離する弁を試料移動機構と一体に形成させることによつて、弁の開閉操作の待ち時間を省き、分析時間を一層短縮することができる。

本発明は、これらの知見に基づいてなされたものであり、その要旨とするところは、1.高真空中において金属試料の一部を電子ビームによつて溶融し該溶融部より抽出される鹽素ガスを定量し金属試料中の鹽素含有率を分析するにあたり、試料を高真空部と隔離された試料導入部に入れたのち、高真空部排気ポンプと独立した真空ポンプにより1Torr以下に真空排気したのち高真空部に試料を導入すると共に試料導入部を高真空部と導通せしめた状態で、さらに真空排気をおこない、真空度が 5×10^{-6} Torr以下になつた時点で試料に電子ビーム照射をおこなうことを特徴とする金属中の鹽素分析方法。2.金属試料の一部に電子ビーム照射するための高真

(6)

空部と、該高真空部を真空排気するための真空ポンプと、高真空部の内容積との比が $1/30$ 以下でかつ 1 L 以下の内容積をもち高真空部ならびに大気と断続自在につくられた試料導入部と、該導入部を排気するための真空ポンプと、高真空中で試料を試料導入部から高真空部へ移動する機構と、電子ビーム照射部と、高速ガス分析計とからなることを特徴とする発明中の装置である。

以下本発明を実施例に示す図面にもとづき詳細に説明する。第1図および第2図は金属中の窒素のガス分析のための本発明の装置の一例であつて、前者は試料挿入時、後者は分析時の状態を示したものである。

金属試料1を試料出し入れ口2を経て試料導入部3内の装填部4に装填した後、試料出し入れ口2を閉じ弁5を開いて試料導入部3の内部のガスを真空排気ポンプ(排気能力 200 L/min 以上)6で排気する。導入部3の真空計7のよみが 1 Torr 以下になつたことを確認したのち、

(7)

に換算することができる。また、特に気孔等を含むことのない均質な試料では 3 mm 以上離れた位置で2ないし3点照射して窒素量を求めた結果は相対誤差 $\pm 5\%$ 以内に収まり、それらの平均を用いると信頼性の高い分析値が得られる。分析完了後、再びシャフト駆動部8によりシャフト9を駆動して試料を試料導入部3に戻すと共に試料導入部3と高真空部11とを隔離し、弁5を閉じたのちリーク弁17を開き試料導入部3へガス源18中の Ar ガスを導き大気圧とし出し入れ口2を開き試料を取り出し、必要に応じて新たに別の試料を装填する。

試料出し入れ口の大きさは挿入すべき試料の径($10\sim 40\text{ mm}$ φ)と導入部3の容積を勘案すると $50\sim 100\text{ mm}$ φとするのが適当である。試料導入部3の容積を 1 L 以下でかつ高真空部11の容積の $1/30$ 以下と規定したが、本来真空中に到達するに要する時間だけを考えると導入部3の容積はできるだけ小さくすることが望ましいが、挿入すべき試料の形状を考慮すると一定の

(9)

シャフト駆動部8によりシャフト9を駆動して該シャフトに固定されたフランジ10を移動させて試料導入部3を高真空部11と連結すると共に試料1をあらかじめ決定した電子ビーム照射位置に設置する。高真空部11はあらかじめ弁12を介し高真空排気用ポンプ13により $1\times 10^{-4}\text{ Torr}$ 以下の高真空に排気されているが、低真空の導入部3と連結されることによつて一時的に真空度が悪くなるので高真空部真空計14が再び $5\times 10^{-6}\text{ Torr}$ 以下を示すまで排気をしつつ待機する。所定圧力以下になつたことを確認し、電子ビーム源15から一定の電圧、ビーム電流、照射時間で試料1に電子ビームを照射し、試料を局部的に溶融し溶融部から高真空中に抽出される窒素ガスを高速ガス分析計16で定量化する。溶融部の体積は前記各条件をそれぞれ $\pm 1\%$ 以内で一定にすれば、 $\pm 1\%$ の精度で一定となる。したがつて秤量をおこなうことなく、あらかじめ均質で窒素量既知の試料を用いて作成した検量線を用いて、窒素定量化値を窒素含有率

(8)

容積が必要であること、および試料導入部3と高真空部11とを連結することによつて試料導入部3の残留ガス圧を低減させる効果によつて電子ビーム照射可能な真空度($5\times 10^{-6}\text{ Torr}$)に到達する時間が十分に短くできる必要条件として設定した。シャフト9を駆動する時間は導入部3の真空度が 1 Torr を下廻つたときが望ましく、前記の容積比条件を満足する場合には、試料導入部3とあらかじめ排気された高真空部11との連結によつて導入部の真空度よりもよくなることと、連結と同時に弁5を閉じることにより低真空大容積のポンプ部6を隔離すること、シャフト駆動時間中の排気ポンプ13によつて排気する効果により、試料が照射位置に設定されるとほぼ同時に電子ビーム照射をおこなうことにより分析時間の短縮を図るためにおこなつたものである。 1 Torr より低真空時に連結すると大容積の高真空部11が低真空となるため、これを再び $5\times 10^{-6}\text{ Torr}$ 以下の電子ビーム照射可能な高真空に排気するための時間はかえつて

(10)

延長される。 5×10^{-6} Torr 以下にするのは電子ビーム照射時の異常放電を防止し分析時のノイズを低減させるためである。シャフト駆動部8は、高真空部11内で直線運動をするシャフト9を、ベローズを介して外部より電動モーターとラックアンドピニオン機構で駆動する方式とした。フランジ10にはOリングを設けし試料導入部3の一部に、これを受ける面を設けて試料が導入部3に位置する場合に高真空部11と導入部3とが真真空的に隔離される構造とした。電子ビーム源15としては、加速電圧10~100kV、ビーム電流5~50mA、の範囲内で照射時間を含めそれぞれを精度±1%以内で設定できるものを用いるとよい。高速ガス分析計16としては、四重極質量分析計のように、溶融部から高真空中に抽出され再び真空ポンプで排気される短時間(約1sec)の分圧推移を追跡できるものを用いるとよい。分析終了後、試料を試料導入部3に戻しその内部にアルゴンガスを導いて大気圧としたが、大気中の水蒸気等が内壁に吸着されて

03

た。同一形状の窒素量既知の鋼を用いてあらかじめ作成した検査線によつて窒素定量値を窒素含有率によりみかえた。

定量した結果を第1表に示す。

第1表		N(ppm)		
	第1回	第2回	第3回	第4回
本発明方法の分析値	32	25	21	19
従来法の分析値	33	25	20	19

本発明方法で分析したのち、試料の非溶融部の一部を切断、研磨、秤量し従来の不活性ガス溶融-ガスクロマトグラフ分離-熱伝導度検出法で窒素を定量した結果をあわせて示す。従来法とよく一致した結果が得られていることが明らかである。なお、本発明方法で上記分析値を得るに要した時間はいずれも約120秒であった。したがって、本発明方法によつてRH脱ガスの効果を迅速に把握することができ、RH脱ガスの必要にして十分な時間に制御することができ、材料の特性向上は勿論、省エネルギーに

03

真空排気速度を低下させることを防止するためにおこなつたもので、Arガスの代りにHe等その他の不活性なガスを用いてもよい。

以下本発明の効果を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例

低炭素鋼を転炉で溶製後、RH脱ガス装置を用いて脱ガスをおこない脱ガス開始後5分毎に $25\phi \times (70 \pm 3)\text{mm}$ の円柱状試料をくみとり、水冷後第1図の装置を用い前記の実施例により窒素量を分析した。

用いた装置では、導入部容積が約0.6L、高真空部容積が約24Lで、導入部の真空排気ポンプとして250L/minの油回転ポンプ、高真空部の真空ポンプとして、330L/secのターボ分子ポンプと250L/minの油回転ポンプを用いた。電子ビーム照射条件は、加速電圧30kV、ビーム電流20mA、照射時間1secとし、同一試料につき、その円柱側面上で3mm間隔で3点照射をおこない、その平均をもつて窒素定量値とし

03

寄与するところ大である。

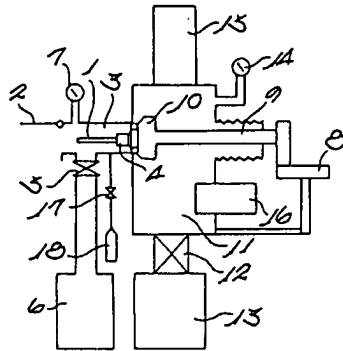
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は金属中の窒素を分析するための本発明装置の一例で、前者は試料投入時、後者は分析時の状態を示したものである。

- | | |
|---------------|----------------|
| 1 ... 金属試料 | 2 ... 試料出し入れ口 |
| 3 ... 試料導入部 | 4 ... 試料装荷部 |
| 5 ... 弁 | 6 ... 真空排気ポンプ |
| 7 ... 真空計 | 8 ... シャフト駆動部 |
| 9 ... シャフト | 10 ... フランジ |
| 11 ... 高真空部 | 12 ... 弁 |
| 13 ... 排気用ポンプ | 14 ... 真空計 |
| 15 ... 電子ビーム源 | 16 ... 高速ガス分析計 |
| 17 ... リーク弁 | 18 ... ガス源 |

04

第 1 図



第 2 図

